

CUTTING OIL

Publication number: JP6158074

Publication date: 1994-06-07

Inventor: WAKABAYASHI TOSHIAKI; YOKOTA HIDEO;
OKAJIMA MINORU

Applicant: NIPPON OIL CO LTD

Classification:

- **international:** C10M135/10; C10M135/22; C10M159/24; C10M163/00;
C10M163/00; C10M135/00; C10M159/00; C10M163/00;
C10M163/00; (IPC1-7): C10M163/00; C10M135/10;
C10M135/22; C10M159/24; C10M163/00; C10N10/04;
C10N30/06; C10N40/22

- **european:**

Application number: JP19920290932 19921006

Priority number(s): JP19920290932 19921006

[Report a data error here](#)

Abstract of JP6158074

PURPOSE: To obtain a chlorine-free cutting oil freed from chlorine-containing additives and having a good effect in metal cutting. **CONSTITUTION:** This chlorine-free cutting oil is prepared by adding a dihydrocarbyl polysulfide of the general formula: R<1>-S_x-R<2> (wherein R<1> and R<2> which may be the same or different from each other are each 3-20C alkyl, 6-20C aryl, alkylaryl or arylalkyl, and (x) is a number of 2-6) and calcium sulfonate as the essential components to a base oil for lubricating oil.

~~~~~  
Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-158074

(43)公開日 平成6年(1994)6月7日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 10 M 163/00

// (C 10 M 163/00

159: 24

135: 10

135: 22)

識別記号

庁内整理番号

9159-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-290932

(22)出願日 平成4年(1992)10月6日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成4年9月21日  
財団法人学術文献普及会発行の「トライポロジー会議予  
稿集 盛岡 1992-10」に発表

(71)出願人 000004444

日本石油株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72)発明者 若林 利明

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石  
油株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 横田 秀雄

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石  
油株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 岡嶋 稔

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石  
油株式会社中央技術研究所内

(74)代理人 弁理士 秋元 輝雄

(54)【発明の名称】 切削加工油剤

(57)【要約】

【目的】 塩素系添加剤を含有せず、かつ、金属の切削  
加工において良好な効果を有する非塩素系切削加工油を  
提供する。

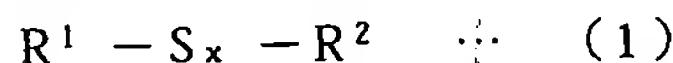
【構成】 潤滑油基油に対し、(A)以下の一般式

(1) で表されるジハイドロカルビルポリサルファイ  
ド、 $R^1 - S_x - R^2 \dots$  (1) (上式中、 $R^1$  およ  
び  $R^2$  は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数  
3~20のアルキル基、または炭素数6~20のアリー  
ル基、アルキルアリール基あるいはアリールアルキル基  
を示し、一方、 $x$  は2~6の数を示す) および (B) カ  
ルシウムスルフォネートを必須の成分として配合してな  
る非塩素系切削加工油剤により上記目的を達成できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 潤滑油基油に対し、

(A) 以下の一般式(1)で表されるジハイドロカルビルポリサルファイド、



(上式中、 $R^1$  および  $R^2$  は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数3~20のアルキル基、または炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基あるいはアリールアルキル基を示し、一方、 $x$  は2~6の数を示す) および

(B) カルシウムスルフォネート

を必須の成分として配合してなることを特徴とする非塩素系切削加工油剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は非塩素系切削加工油に関し、詳しくは塩素系添加剤を含有せず、かつ、金属の切削加工において良好な効果を有する油剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より金属の切削加工の分野においては、塩素化パラフィンなどの塩素系極圧添加剤や硫化油脂、サルファイド、チオカーボネートなどの硫黄系極圧剤が多用されてきた。しかし極圧効果の点では一般に硫黄系極圧剤より塩素系極圧剤のほうが優れるため、切削加工、特にサーメット工具などを用いる重切削加工ならびに高速切削加工においては塩素化パラフィンなどの塩素系極圧剤の使用が不可欠であった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、近年、環境保護の問題から塩素系添加剤の使用に対する懸念が増大しており、実際に、現在ドイツにおいては廃油中の塩素含有量の規制が行われている。また人体に対する安全性の問題として、塩素化パラフィンの発ガン性に関する疑惑が米国で報告されたりもしている。したがって、環境や安全性の面から、塩素系の極圧剤を含有しない新規な切削加工油剤の開発が急速に求められつつあった。本発明の目的は、塩素系極圧剤を全く含まず、かつ極圧効果に優れた新規な切削加工油剤を提供することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記課題を解決すべく研究を重ねた結果、塩素系極圧剤より極圧効果に劣るジハイドロカルビルポリサルファイドに対してカルシウムスルフォネートを併用することにより、相乗効果によって塩素系極圧剤と同等もしくはそれ以上の極圧効果が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】 本発明は、潤滑油基油に対し、

(A) 以下の一般式(1)で表されるジハイドロカルビルポリサルファイド、



(上式中、 $R^1$  および  $R^2$  は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数3~20のアルキル基、または炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基あるいはアリールアルキル基を示し、一方、 $x$  は2~6の数を示す) および

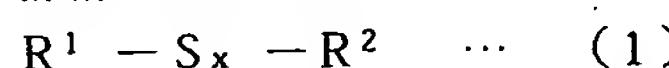
(B) カルシウムスルフォネート

を必須の成分として配合してなることを特徴とする非塩素系切削加工油剤を提供するものである。以下、本発明の内容をより詳細に説明する。

【0006】 本発明における潤滑油基油としては、特に限定されるものではなく、通常潤滑油の基油として使用されているものであれば鉱油系、合成系を問わず使用することができる。鉱油系潤滑油基油としては、例えば、原油を常圧蒸留および減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理等の精製処理を適宜組み合わせて精製したパラフィン系、ナフテン系などの油が使用できる。また、合成系潤滑油基油としては、例えば、ポリα-オレフィン(ポリブテン、1-オクтенオリゴマー、1-デセンオリゴマーなど)、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ジエステル(ジトリデシルグルタレート、ジ2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジ2-エチルヘキシルセパケートなど)、ポリオールエステル(トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネット、ペンタエリスリトール2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールペラルゴネットなど)、ポリオキシアルキレングリコール、ポリフェニルエーテル、シリコーン油、パフルオロアルキルエーテルなどが使用できる。これらの基油は単独でも、2種以上組み合わせて使用してもよい。

【0007】 また本発明において使用する潤滑油基油の粘度は任意であるが、加工点近傍への油剤の浸透性の点から、通常、40°Cにおける粘度が5~100cstのものが好ましく用いられ、5~40cstのものがより好ましく用いられる。

【0008】 一方、本発明の切削加工油剤において必須の添加剤である(A)ジハイドロカルビルポリサルファイドとは、具体的には以下の一般式(1)で表される化合物を意味する。



上式中、 $R^1$  および  $R^2$  は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数3~20のアルキル基、または炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基あるいはアリールアルキル基を示し、一方、 $x$  は2~6、好ましく2~5の数を示している。またここでいうアルキル基、アルキルアリール基およびアリールアルキル基のアルキル基は直鎖状でも分岐状でもよい。

【0009】R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> としては、例えばプロピル基（全ての異性体を含む）、ブチル基（全ての異性体を含む）、ペンチル基（全ての異性体を含む）、ヘキシリル基（全ての異性体を含む）、ヘプチル基（全ての異性体を含む）、オクチル基（全ての異性体を含む）、ノニル基（全ての異性体を含む）、デシル基（全ての異性体を含む）、ウンデシル基（全ての異性体を含む）、ドデシル基（全ての異性体を含む）、トリデシル基（全ての異性体を含む）、テトラデシル基（全ての異性体を含む）、ペントデシル基（全ての異性体を含む）、ヘキサデシル基（全ての異性体を含む）、ヘプタデシル基（全ての異性体を含む）、オクタデシル基（全ての異性体を含む）、ノナデシル基（全ての異性体を含む）、エイコシル基（全ての異性体を含む）などのアルキル基；フェニル基、ナフチル基（全ての異性体を含む）などのアリール基；トリル基（全ての異性体を含む）、エチルフェニル基（全ての異性体を含む）、プロピルフェニル基（全ての異性体を含む）、ブチルフェニル基（全ての異性体を含む）、ペンチルフェニル基（全ての異性体を含む）、ヘキシリルフェニル基（全ての異性体を含む）、ヘプチルフェニル基（全ての異性体を含む）、オクチルフェニル基（全ての異性体を含む）、ノニルフェニル基（全ての異性体を含む）、デシルフェニル基（全ての異性体を含む）、ウンデシルフェニル基（全ての異性体を含む）、ドデシルフェニル基（全ての異性体を含む）、キシリル基（全ての異性体を含む）、エチルメチルフェニル基（全ての異性体を含む）、ジエチルフェニル基（全ての異性体を含む）、ジプロピルフェニル基（全ての異性体を含む）、ジブチルフェニル基（全ての異性体を含む）、メチルナフチル基（全ての異性体を含む）、エチルナフチル基（全ての異性体を含む）、プロピルナフチル基（全ての異性体を含む）、ブチルナフチル基（全ての異性体を含む）、ジメチルナフチル基（全ての異性体を含む）、エチルメチルナフチル基（全ての異性体を含む）、ジエチルナフチル基（全ての異性体を含む）、ジプロピルナフチル基（全ての異性体を含む）、ジブチルナフチル基（全ての異性体を含む）などのアルキルアリール基；およびベンジル基、フェニルエチル基（全ての異性体を含む）、フェニルプロピル基（全ての異性体を含む）などのアリールアルキル基を挙げることができる。

【0010】(1) 式中の R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> としては、プロピレンまたはイソブチレンから誘導された炭素数 3～18 のアルキル基、または炭素数 6～8 のアリール基、アルキルアリール基あるいはアリールアルキル基であることが好ましく、これらの基としては例えば、イソプロピル基、プロピレン 2 量体から誘導される分枝状ヘキシリル基（全ての分枝状異性体を含む）、プロピレン 3 量体から誘導される分枝状ノニル基（全ての分枝状異性体を含む）、プロピレン 4 量体から誘導される分枝状ドデシ

ル基（全ての分枝状異性体を含む）、プロピレン 5 量体から誘導される分枝状ペントデシル（全ての分枝状異性体を含む）、プロピレン 6 量体から誘導される分枝状オクシタデシル基（全ての分枝状異性体を含む）、tert-ブチル基、イソブチレン 2 量体から誘導される分枝状オクチル基（全ての分枝状異性体を含む）、イソブチレン 3 量体から誘導される分枝状ドデシル基（全ての分枝状異性体を含む）、イソブチレン 4 量体から誘導される分枝状ヘキサデシル基（全ての分枝状異性体を含む）などのアルキル基；フェニル量、トリル基（全ての異性体を含む）、エチルフェニル基（全ての異性体を含む）、キシリル基（全ての異性体を含む）などのアルキルアリール基；およびベンジル基、フェニルエチル基（全ての異性体を含む）などのアリールアルキル基が挙げられる。

【0011】さらに (1) 式中の R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> としては、その極圧効果の点からなお、プロピレンまたはイソブチレンから誘導された炭素数 6～15 の分岐状アルキル基であることが特に好ましい。

【0012】本発明において使用する (A) 成分のジハイドロカルビルポリサルファイドとしては、極圧効果の点から活性の高いものが好ましいため、その硫黄含有量が好ましくは 20 重量% 以上、より好ましくは 30 重量% 以上のものを使用するのが望ましい。本発明の切削加工油剤において、(A) 成分のジハイドロカルビルポリサルファイドの配合量は任意であるが、通常、油剤全量基準での含有量が好ましくは 0.1～50 重量%、より好ましくは 1～30 重量% となるように配合するのが望ましい。

【0013】また、本発明においてもう一つの必須の添加剤である (B) カルシウムスルフォネートとは、分子量約 100～1500、好ましくは 200～700 のアルキル芳香族化合物をスルфон化することによって得られるアルキル芳香族スルфон酸のカルシウム塩のことであり、アルキル芳香族スルфон酸としては、具体的にはいわゆる石油スルфон酸や合成スルфон酸などが挙げられる。

【0014】ここでいう石油スルfon酸としては、一般に鉱油の潤滑油留分のアルキル芳香族化合物をスルfon化したものやホワイトオイル製造時に副生する、いわゆるマホガニーアcidなどが用いられる。また合成スルfon酸としては、例えば洗剤の原料となるアルキルベンゼン製造プラントから副生したり、ポリオレフィンをベンゼンにアルキル化することにより得られる、直鎖状や分枝状のアルキル基を有するアルキルベンゼンをスルfon化したもの、あるいはジノニルナフタレンなどのアルキルナフタレンをスルfon化したものなどが用いられる。またこれらアルキル芳香族化合物をスルfon化する際のスルfon化剤としては特に制限はないが、通常、発煙硫酸や無水硫酸が用いられる。

【0015】また本発明の(B)成分であるカルシウムスルフォネートとしては、上記のアルキル芳香族スルファン酸を直接カルシウム塩基(カルシウムの酸化物や水酸化物など)と反応させたり、または一度ナトリウム塩としてからカルシウム塩と置換されることにより得られる中性(正塩)スルフォネートだけでなく、中性スルフォネートと過剰のカルシウム塩を水の存在下で加熱することにより得られる塩基性スルフォネートや、炭酸ガスの存在下で中性スルフォネートをカルシウム塩基と反応させることにより得られる過塩基性(超塩基性)スルフォネートも含まれる。本発明においては、(A)のジハイドロカルビルポリサルファイドとの極圧性能に対する相乗効果に優れる点から、過塩基性(超塩基性)スルフォネート、特に全塩基価(TBN、HCl法)が好ましくは200~500mg KOH/g、より好ましくは250~450mg KOH/gの過塩基性(超塩基性)スルフォネートを使用するのが望ましい。

【0016】本発明の切削加工油剤において、(B)成分のカルシウムスルフォネートの配合量は任意であるが、通常、油剤全量基準での含有量が好ましくは0.1~30重量%、より好ましく1~20重量%となるように配合するのが望ましい。

【0017】本発明においては上述のように、潤滑油基油に対して(A)ジハイドロカルビルポリサルファイドおよび(B)カルシウムスルフォネートを配合するだけで特に極圧性能に優れた切削加工油剤を得ることができるが、その各種性能をさらに高める目的で公知の潤滑油添加剤を単独で、または数種類組み合わせた形で使用することができる。これらの添加剤としては例えば、ベンゾトリアゾール、チアジアゾールなどの金属不活性化剤、メチルシリコーン、フルオロシリコーン、ポリアクリレートなどの消泡剤などが挙げられる。これら公知の

添加剤の添加量は任意であるが、切削加工油剤全量基準で金属不活性化剤の含有量は通常0.005~1重量%、および消泡剤の含有量は通常0.0001~0.5重量%である。

【0018】本発明の切削加工用油剤は、通常の切削加工だけでなく、特にサーメット工具などを用いる重切削加工用ならびに高速切削加工用の油剤として好ましく用いられるものである。また本発明の油剤は、本発明の切削加工用として以外の用途、例えば、圧延油、しごき加工油、プレス油(絞り加工油、引き抜き加工油、打ち抜き加工油)などの金属加工油として使用しても、実用に値するものである。

#### 【0019】

【実施例】以下、本発明の内容を実施例および比較例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの内容に何等限定されるものではない。

(実施例1~2) 表1に示す組成により、本発明に係る切削加工油剤を調製した。この油剤に対して以下の極圧性試験(四球試験)を行い、その結果も表1に示した。

(比較例1~3) また比較のため、ジハイドロカルビルポリサルファイドを単独で使用した場合(比較例1~2)ならびにカルシウムスルフォネートを単独で使用した場合(比較例3)についても同様の極圧性試験を行い、その結果も表1に併記した。

#### 【0020】極圧性試験(四球試験)

JIS K 2519「潤滑油耐荷重能試験方法」の4.1「曾田式四球法」に準じ、回転数200r.p.m.、荷重5kgf、油温=室温の条件で5分間試験を行い、試験後の試験用鋼球の摩耗痕径を測定した。摩耗痕径が小さい程極圧性能に優れることを示す。

#### 【0021】

【表1】

| 重<br>量<br>% | 基油            | 溶剤精製鉱油 1)                   | 実施例  |      | 比較例  |      |      |
|-------------|---------------|-----------------------------|------|------|------|------|------|
|             |               |                             | 1    | 2    | 1    | 2    | 3    |
|             | (A) 成分        | ジ- <i>t</i> -ノニルポリサルファイド 2) | 65.0 | 45.0 | 70.0 | 50.0 | 90.0 |
|             | (B) 成分        | 過塩基性カルシウムスルフォネート 3)         | 30.0 | 50.0 | 30.0 | 50.0 | -    |
|             | 四球試験摩耗痕径 (mm) | 5.0                         | 5.0  | -    | -    | 10.0 |      |
|             |               | 1.16                        | 1.19 | 1.22 | 1.35 | 焼付き  |      |

1) 動粘度 20 c st (@40°C)

2) *t*-ノニル基はプロピレンの3量体から誘導されたもの、1分子中の平均硫黄原子数=4.6、硫黄含有量=3.8重量%

3) 石油系、TBN(HCl法)=400mg KOH/g

【0022】(実施例3)表2に示す組成により、本発明に係る切削加工油剤を調製した(実施例3)。この油

剤に対して以下の切削性試験(旋削試験)を行い、その結果も表2に示した。

(比較例4～7) また比較のため、ジハイドロカルビルポリサルファイドを単独で使用した場合(比較例4および5)、カルシウムスルフォネートを単独で使用した場合(比較例6)ならびに塩素系極圧剤を単独で用いた場合(比較例7)についても同様の切削性試験を行い、その結果も表2に併記した。

#### 【0023】切削性試験(旋削試験)

以下の切削条件で被削材の切削を行い、切削中の工具すくい面摩擦係数を求めた。なお、工具すくい面摩擦係数とは工具刃先形状から垂直すくい角=6°、傾斜角=6°の傾斜切削とした場合の工具すくい面上の摩擦係数を、主分力、送り分力および背分力の測定値から算出した値であり、この値が小さい程切削性能に優れることを

示す(現代工学社「理論切削工学」第2版、昭和59年3月15日発行、第75～79頁を参照)。

[切削条件] 切削速度: 75 m/m i n

切込み: 0.5 mm

被削材: J I S S 4 5 C 鋼 (H v 3 9 0)

切削工具: ①形式…T N G A 1 6 0 4 0 8

②材種…サーメット(東芝タンガロイ N 3 0 2)

③刃先形状…横切れ刃角=0°

横すくい角=6°

切れ刃傾き角=6°

#### 【0024】

【表2】

| (重量%) | 基油          | 溶剤精製鉱油 4)           | 実施例 比 較 例 |      |      |      |      |
|-------|-------------|---------------------|-----------|------|------|------|------|
|       |             |                     | 3         | 4    | 5    | 6    | 7    |
|       | (A) 成分      | ジーテードデシルポリサルファイド 5) | 85.0      | 90.0 | 85.0 | 90.0 | 90.0 |
|       | (B) 成分      | 過塩基性カルシウムスルフォネート 6) | 10.0      | 10.0 | 15.0 | —    | —    |
|       | 塩素化バテフィン 7) |                     | 5.0       | —    | —    | 10.0 | —    |
|       | 工具すくい面摩擦係数  |                     | —         | —    | —    | —    | 10.0 |
|       |             |                     | 1.12      | 1.22 | 1.20 | 1.23 | 1.14 |

4) 動粘度 20 c s t (@40°C)、表1で使用したものと同じ

5) t-ドデシル基はプロピレンの4量体から誘導されたもの、1分子中の平均硫黄原子数=5.0、硫黄含有量=32重量%

6) 石油系、TBN(HCI法)=400 mg KOH/g、表1で使用したものと同じ

7) 塩素含有量=50重量%

【0025】実施例の結果から明らかなどおり、本発明に係る切削加工油剤(実施例1～3)は塩素系添加剤を全く含んでいないにもかかわらず、極圧効果に優れ、また切削性能においても塩素系極圧剤含有油(比較例7)と同等もしくはそれ以上の性能を示している。それに対して本発明の(A)成分であるジハイドロカルビルポリサルファイドを単独で使用した場合(比較例1、2、4および5)ならびに(B)成分であるカルシウムスルフォネートを単独で使用した場合(比較例3および6)には、本発明のような優れた極圧効果および切削性能を得ることはできない。特に比較例2および5のように、た

とえ多量のジハイドロカルビルポリサルファイドを使用しても(B)成分を併用しない場合には、本発明の切削加工油剤よりその性能は劣るものであり、本発明における(A)成分と(B)成分併用による相乗効果が明確に表れている。

#### 【0026】

【発明の効果】本発明の非塩素系切削加工油剤は、塩素系極圧剤より極圧効果に劣るジハイドロカルビルポリサルファイド(A)にカルシウムスルフォネート(B)を併用することにより、相乗効果によって塩素系極圧剤と同等もしくはそれ以上の極圧効果が得られる。

フロントページの続き